# see English Equivalent US 4, 417,068

## PROCESS FOR ADDING ORGANOSILICONE COMPOUND HAVING SIH GROUP TO COMPOUND HAVING OLEFIN DOUBLE BOND

Publication number: JP58046094

Publication date: 1983-03-17

Inventor:

HANSUUYOHAHIMU KORUMAIERU: RORUFUUDEIETAA RANGENHAAGEN

GOLDSCHMIDT AG TH

Applicant: Classification:

- international: B01J27/00; C07F7/08; C08G77/00; C08G77/38;

C08G77/46; C08L83/00; C08L83/04; C08L83/07; B01J27/00; C07F7/00; C08G77/00; C08L83/00; (IPC1-

7): B01J31/18; C07F7/08; C08G77/40

- European: C08G77/38; C08G77/46; C08L83/00; C08L83/04

Application number: JP19820148451 19820826 Priority number(s): DF19813133869 19810827 Also published as:



EP0075703 (A1) US4417068 (A1) DE3133869 (C1)

Report a data error here

Abstract not available for JP58046094

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### (B) 日本国特許庁 (JP)

即特許出願公開

## ⑩公開特許公報(A)

昭58-46094

⑤Int. Cl.<sup>3</sup> C 07 F 7/08 C 08 G 77/40 // B 01 J 31/18 識別記号 庁内整理番号 7329-4H ②公開 昭和58年(1983)3月17日

7329—4 H 7019—4 J 7059—4 G

発明の数 1 審査請求 有

(全 8 頁)

⊗オレフイン二重結合を有する化合物に、Si
 H基を有する有機硅素化合物を付加させる方
 法

②特 順 昭57-148451

②出 願 昭57(1982) 8 月26日

優先権主張 ②1981年8月27日③西ドイツ (DE)のP3133869.0

の発明者 ハンス-ヨハヒム・コルマイエル ル ドイツ連邦共和国エツセン・パ

ルクホルストリユツケン27

⑦発明者 ロルフ・デイエター・ランゲン ハーゲン

ドイツ連邦共和国ハツテインゲ ン・ニーダーヴニゲルン・カム プストラーセ 5

の出 願 人 テーハー・ゴールドシユミット ・アクチエングゼルシヤフト ドイツ連邦共和国エッセン1ゴ ールドシユミットストラーセ10

GA代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

月 細 馨

#### 1. 展明の名称

(1) - 47 -

オレフィン二重結合を有する化合物に、 81日基 を有する有機磁業化合物を付加させる方法 2.特許線水の範囲

12. ,

#### (YXa(NHs)a)

(安中、下は白金・又はパラジウム模を、工は塩 煮・ 泉葉・、又は日り素模、あるいは10g・高 を示す。)の化合物を触媒として好濃度使用する ことを解散とする。81g・高を有しているが、81。 原子から分裂後は陽子受容体として反応する健集 高を有していないシラン又はジロキサンを、白金 資料版の存在下で、オレフィン二重総合を有する 化合物化代加ませる方法。

(2) 触媒として

[PtCfa(HHa)a)

を使用することを特徴とする。特許請求の範囲(I) に記載の方法。

(3) シス型の放棄を使用することを特徴とする。

特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の方法。

(4) シラン又はショキサン中の81日- 基1 キル哲 9、10<sup>-3</sup>ないし10<sup>-3</sup> キルの放棄を使用するこ とを等数とする、各种解求の範囲(1)ないし(3)のい すれか1つに記載の方法。

(5) シラン又はシロキサン中の 812- 著1 キル番 り、10<sup>-6</sup> ないし10<sup>-1</sup> キルの放棄を使用することを停敷とする、帯評請求の範囲(1)ないし(4)のい すれか1つに記載の方法。

(6) オレフイン二重統合を有する化合物中に敷業を分散して、812-基を有するシラン又はジロキャンを添加するととを停歇とする、等許請求の範囲(1)ないし(5)のいずれか1つに配数の方法。

(7) 反応に関しては不活性な解剤の存在下で付加 反応を行わせることを特徴とする。特許請求の範 個(8)に記載の方法。

3. 発明の詳細な段明

本発明は、BIH- 据を有しているが、 BI- 原子 から分裂後は陽子受容体として反応する産換薬を 有していないシラン又はショキサンを、自会関放

特開昭58-46894(2)

媒の存在下で、オレフイン二重結合を有する化合 物に付加させる方法に関する。

1つ又はそれ以上のオレフィン二重結合を有する化合物へ、812 - 結を有するシラン又はジロマッンを付加させるための自金融線の利用については既に知られており、例えば「ジリコンの化学と技術」("Onemie und Technologic der Silione")、Verlag Ohemie、1960、43頁、また、年野文戦においては、例えばドイブ国得許公開第 2.64.6726号公線に配載されている。これらにおいては、 $\Pi_a Pet Cla e^{-}63 a^{-}0$  が重用される機能として指名されている。

もしオレフイン二重結合を有する化合物が、付加反応に対して 81H- 著と競争反応しりる話を有していないならば、この付加反応は著しい副生物の生成なしに進行する。とれに加えて、炭化水業に関合しているとドロキシル基も特に考定すべきである。これらの相互に競争する反応は次のように表わされる。

(1) 付加反応

例えば化粧品、ワニス及び繊維工業における界面 活性剤と同様に重要な役割を议じている。

それ故に、一方では、オレフイン二重結合への 81日 - 高の付加に関して漢い活性を深し、他方で は、81日 - 高と 00日 - 高との反応の形で超る 附述の 調争反応のほかに、超込まれたシラシ・又はショ キサンの内部での不均化及応もまた避けるべきで あるところの剛及応はわずかしか生じない触線に 別する要求が超つている。以下において、シラン あるいはショキサンが存在する混合物への、通常 の方法による、81日 - 高の分析変化を理解するこ

更に腐反応あるいは後秋反応として、組込まれたアリル薬のプロペニル薬への変化及びアロペル ルエーアル薬によるアセメル生成を続て、0㎡ × 端塞を有する付加反応生成物の網状化の可認性が ある。この両者の反応は、例えば 14.22 CC4.-63 14.0 のような康性教能によつて促進され、また、一万 では 81月 - 薬の不死分な世典、他方では最終到品 の始致止界という解果に導く。 == 81-H+ 0=0 -→ == 81-0-0H

(2) 減争反応

= 81-R+-00H →= 81-0-0= +Hg

実際には、同時にヒドロキシル高又は他の反応 高を有している。オレフイン系不動和化合物に、 水素シラン又は水素シロキサンが付加されるに、 なないということがしばしば生じて来る。このよ うな反応の例として、アルコール、又は一畝式

OH2 = OH-(OH2-),O-(OH2-OH2-O-),(OH2-OH-O-),H

【式中、nは0から101までを、xは0から100までを、yは0から100までを表わし、もしx 及びyが0ならばnは1より大きいか又は等しい。 のポリエーテルへの水業ショキサンの付加がある。 素ショキサンによるポリエーテルアルコールの このような置義生成物は、ポリウレメン発稿体数 遠における信安定別として、恰も他の利用分析、

オレフィン二重額合への814- 基の付加に対して等に損択的な触線であつて、それによって前述の関反応及び後級反応が避けられるものを見出そうとする課題が本発明の模倣となっている。

との課題は、オレフイン二重結合への 8iH-付加工程において、触媒として一枚式

#### (TX:(NH:):]

( 式中、 Y は自金 - 又はパタジウム機、 Y は塩紫 - 、 具第 - 、 又は B の素模あるいは M D a - 後である。) なる化合物を好適量使用するととによって 解決できるということが発見されたことは舞くべ きごとである。

特に優先的に、白金音有触媒が使用される。 との触媒はシス環又はトランス型の立体具性体 として存在しうる。との場合、シス酸で存在する 化合物が毎に効果がある。

配向されるべき白金放業堂は反応相手の反応性 と分子堂とに順応する。一校に、シラン又はショ キサン中の 813- 第1 モル当り、政盗の放業 1 0 - 8 ないし 1 0 - 8 ・ 年ル・ 特に 1 0 - 8 ないし 1 0 - 8 モル・

\$\$\$##5#~46094(3)

を使用する。

ックン又はショキサン中に存在する 81% - 高が できるだけ定量的に反応することを確実にするた めに、通常方法で、オレフイン二重結合を有する 化会物の過剰を配合することになろう。

411- 重を有する不配和オレフイン化合物の選 製部方面の反応が、できるだけ物ー化合物の主 ものため、オレフイン総合をかするとうに すた総裁をに加えることは、これでは 有効である。この機数的にインマがは を強ったのと、な業、これで 有効である。この機数的にインを 有効である。これでは、は、は、一般である。 に会談には、は、は、 がである。これでは、 のでは、 機能の無解説は低級して、機能界に得別を認知を 用するとが好都合となる。本発列に進する解剤 の例としてジェテルフォルムアミドを挙げること ができる。

及応相手に関して不活性である将刹を選択すれ は、反応全体を1つの潜利の中で進めることがで まるのは目明のことである。このような解別の例 としては特にペンゲール、トルオールおよびキシ ロールがある。

所留の付加反応は氣盤でも開始するが、やはり より高い重変を適用する方が適正である。250 から150 でまでの重度、帯に50 でと125 して の関がよく用いられている。帯別の使用に取して、 観覧の上機はその序点によって毎丈られる。

本等計算次の上位概念で要求されているように、 81・菓子によつて分裂されて、菓子受容体として 反応する世後体を含有しないシランスはシロキサンでなくてはならない。何故ならば、陽子受容体 は数据と反応することができて、機子そのかである。比較的多量に用いることは許容されない。

とのような例として、 8i- ハロゲン茶、 8i- スルフォン酸塩、 8i- 硫酸素などがある。

なる放展は既に知られており、Genins Hambush dar Anorganisahan Chanis, 第8度、解ら8巻、 加額、(1957年)に記載されている。同様に 仮応相手、すなわも、81日- 薬を有するシランタ はショキサン、同じくオレフイン二重線合を有す る有機化合物の製造も知られている。シラン又は ショキサンは、例えば、"Chanis und Technologie dar Silicione", Verlag Chemis, (1960年) なる審算に影響されている。

SIR-基を有する。適正な確果有機化合物の発 として下配のものがある。

- モノマーのシラン。(例) R58iH; R<sub>2</sub>8iHg; R<sub>2</sub>8iHg;
- 環状シラン。 (RHS10)。; (RHS10)。;
- 直鎖状义は分岐オリゴマーあるいは高分子ショルサン

R#810-(R#810-) (R810-) DBIRG

ER2810-(R2810-) 0 (R810) 0 81R2H

0 <ひなまはなる



と > K・ ● ≥ 0 , t ≥ 1 および t ≥ ≥ 1 と と K おいて前述の式中で、 薬 R は下配のものものまでする。 すなわち、 1 ないし 8 個の数 案 等を有するアルキル基のように、 付加 反応 をなくす ないぶ。 5 - ショルプロピール・ 1 - クロルバレ 8 個の数 業 原子を 有する 飲食 ジャル エランニラル あるよう な アリル 本 ス フェラル 本 本 ス まっと マルギー ス ス エトャシ・又はエトャシア ロピル 本 カ

特別型58-46094(4)

ようなアルコキシー又はアルコキシアルギル高な どである。 便に分子Rの内部において、また種々 の投示をとることができるが、しかしすべての高 ス又はその大多数がメテル高の表示を有する化合 物が重用される。

ォレフィンニ重報合を有する道正なる炭素有機 化合物の例として、下式の化合物がある。

( OH2=OH-OH2-O-(OH2OH2O-)<sub>X</sub>(OH2-OHO-)<sub>y</sub>R<sup>\*</sup> 式中、x:Oから100までの数、

y: 0から100までの数。

R': 要すれば、1から4個までの炭素原子 を有する電換アルキル高、

R\*:水業蒸又は1から4個までの炭素菓子 を有するナルキル基。

-d-R<sup>///</sup>書(R<sup>///</sup>:アルヤル基) | |

-dHgOR'差、又は \_\_\_\_ 業。

の選択性は明らかである。何時になんらの解状化 反応も観測されず、得られる多質りも高い。これ に対して、等しい条件下で放棄として Haptでは、6kgのを終加すると、全体としてわずか

の散換しか得られず、また触線量を増大すると、 副反応又は拡張反応の結果として結実が上昇して 反応攻散物の完全ゲル化にまで電る最終生成物が 待られる。

もしオレフ・イン二重節をを有する化合物中に保 有されるとドロキシル高が、第1級ヒドロキシル 高の形でなく第2級ヒドロキシル高の形で存在す ならば、肽集の選択性は勿論なほ一層耕立つた ものとなる。

本発明に基く方法において添加された放供を、 付加反応後に再び乗終生成物から分離することは 合目的的である。

これに対して例えばペントナイトのような、 舷 業を沈禄させる严遠動材を用いて反応化震物を 取 扱うといつたことも適した万族である。 严適助材 と 舷集は严遠によって一緒に分離できて、その上 特問型58-95039(4) ペンジル著又は -0-88-87 茶のようなアルキ ※

ルナリル基、

を示す。

更に下式の化合物に適合する例として、

OH ==OH-OH = -O+OH = -OH-OH 2 .

OH2=OH-OH2 -O-OH2 -OH-OH2 -OOH5

OH == OH - OH 2 - O - OH 2 - OH 2 - OM

がある。

本発明に基く方法において協加される触能は、 付加良応に対して要求される高い選択性を示し、 高い反応歩質りに導き、シロキサン成分内部で起 りりべき不均化反応を避ける。

1.分子当り10個以上の813-基を有するポリ シロキャンは、ゲル化せずに、アリルから出発し たポリエーテルモノオールと健狭できるというこ とによって、本発列の方法通りに使用される放謀

機株として組込まれた自金の国収も可能となる。 本発明に高く万法は以下の例によつてより幹し く説明される。アルカリ性級質でロープメノール でもつび、得られた反応生成物を処理して、なお 分権可能な水集の重を容量的に定量することによ った。 、実施例に挙げられている 81日 - 提換百分派 は関級的に決定されている

奥施例1~11

BaPtC4,6HaO (1・プロパノール中10多数度)、 又は018-(Pt(NO<sub>8</sub>)<sub>3</sub>(NHs)<sub>3</sub>)の形で簡々の白金重 を腐加して5分間かきませた。ところで、平均的 かみ継ば

(0元) sio((0元) hei (0元) si(0元) si0) sieli(0元) を有するシロやサンタ 2 多を整然 5 2 0 分間で頭 性した。シロやサンタ 6 時間 後 形 7 直接 及 5 1、2 5 時間 後、形 分的には 4 時間 後 ド、8 11 一 世 教を の 逆した。 反 15 後、北 版 物 に 6 0 で 5 .7 タのペントナイトを 混合して 1 時間 か 書ませ、 浦 宜 に 戸 池 し た 7 0 つ、 約 2 0 m b r で 都 値 して ト ル オ ール 不 在 とした。

復々の重の値々の数能にて得られた耐果は、後 続の美に示されている。よりよい比較ができるよ う、ことでは、後祖示す実施列の場合のように、 級雑重は最換反応の両成分の重に対して自金の ppm で配数した。

最終生成物の 81H- 世後世と粘度について、炎中 に報告されているデータは、本等許請求の化合物 の表所を示している。比較対照できる自金減度に おいて、本幹前課次の化合物は、 HaPt CL + 6 Ha の 熱薬の場合と同様があるいは、 第分的にはより高 い放棄格性 ― 81日 監検室で解定する ― を生 じ、同噂に生成物の粘度も比較的低い、というこ とは部分的な調状化に導く調反応部分が明らかに より多いことを証明している。

	放. 体		ppmPt	812-世換遊(※)				最終生成物粘度
番号	5 1) 2 5 4	ft: 	かりエーチャの	族 注 注 徒	一時間後	二・五時間長	四時間後	物 格 度 mPa·ii (20°C)
1	4 5.8	vx - [PtCL2(NEs)s]	80	8 7.9	9 9.0	9 9.5	-	464
2	2 2.9		40	8 6.6	9 7.8	9 8.2	9 8.8	572
3	5.7	,	10	8 6.9	9 7.0	9 7.9	-	3 5 1
4	1.1	•	2	2 4.2	7 6.8	8 4.9	9 3.9	3 7 2
5	790	HgPtCL6・6HgO 10第1-プロパノール密液	8.0	8 5.8	9 2.5	9 4.5	-	2683
6	395	,	40	8 4.1	9 3.5	9 3.7	9 4.1	882
7	98.8	• .	10	7 7.8	92.1	9 3.1	9 3.4	414
8	1 9.8	,	2	3 7.7	7 0.0	7 6.1	8 5.2	3 2 8
9	4 9-0	νx - (Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )	80	7 1.4	8 9.3	9 6.5		444
10	2 4.5		40	6 0.5	7 8.4	9 2.7	9 5.2	4 0 5
1 1	61		10	4 5.8	7 3.7	8 2.5	8 9.8	5 2 3

#### 奥施例12

トルオール相別なしで実施例3を練返した。 81H- 世換度は2時間後98.4 まであつた。得られた生成物は粘度が402 mPete であつた。

#### 容無例 13

 その後ペントナイト5月を600 で1200 で1200

#### . 等施例 1 4

実施例が、2.5 mのトランス。[PtCl<sub>2</sub>(NE<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の形で自金5 ppm 設加、4 時間の反応時間で検認された。81E<sup>-</sup> 電機能は8 7 %で、粘度は2 7 5 mPm (2010)であつた。

#### 突縮例 15

第1級 OII - 画を有し、そのポリオキシアルキレン部分が、エテレンオキシド 8 5 重量パーセント とプロゼレンオヤシド 1 5 重量パーセントとから 成つている。ヨウ素領 4 3 の ブリルポリエーテル エノオール 4 5 8 9 (約 2 5 4 通報)と、平均的 な化学文

(OHs)a810((OHs) H810]s.1((OHs)a810]a.81(OHs)s を有する水果シロキサン2009とを、トルオー

## 

#### 央推拐16

実施例13において投入されたアリルボリエー テルモノオール(ヨウ茶価43.8)2698(約 20番週割)と、平均的な化学式

(ORa)asio((ORa)Resio)a.a((ORa)asio)a.asit(ORa)a を有する水無ショキナン142月とを、6.5 mgの シス・(Petch (URis)a)の形の白金10 ppaの存在 下、トルオール400 ai中で重換反応せしめた。 化設物はペントナイト29で処理した。その他に ついては、実施列15の条件が単守した。8111-転換置は97まであり、松変は439 apris (20 切)となった。

#### 突然到17

実施例 1 3 において投入されたアリルポリエーテルモノオール (ヨウ茶価 4 3.8 ) 2 4 0 9 (約 2 5 5 温利)と、平均的な化学式

(019)s 10((016)M310)11.s((035)s 10)as.0 1as.0 1(035)3 を有する水素ショキサン1259とを、5.6 年の シス・(Ptols(M18)a)の形の自全し、10 ppsの布で 下、トルオール360 u中で放換反応せしめた。 酸換反応は1150ないし、1150で行われた。 ショキサンを45分間で病在し、放験物はペント ナイト39で処理した。その他については、実施 例13の条件を乗守した。81以-放映版は97.4 年 に適し、得られた生成物は粘度1057 mPass に適し、得られた生成物は粘度1057 mPass

#### - 突然仍18

 な化学式

(0%) jsio((0%) jisio(3) jo jo ji(0%) jo を有する水果シロキサン5 0 Fとた、40.5 wの レス・(1904(1%) jo) の形の白金20 ppm の存在下、トルメール 1,500 回 耐中で重換反応せしめたの設勢はペントナイト 1 3 9 で処理した。その他については実施例1 3 の条件を繋守した。 #14一般美度は89 9 K 達し、粘度は2 3 9 0 mps \*\*

#### 実施到19

TapeC44・6 HaO(1・プロパノール中10 手妻氏)
の形で白金20 ppmを利用する点だけ変えて、実 維備18が装置された。得られた生成物はもはや 乗動性のたいゲルであつた。

#### 実施例20

本務許で請求している化合物が反応

⇒ 812+==002 → = 8100 = + E; に対して与える影響はわずかであることを、この

実施例で示そう。 第2級 0H- 満を有し、そのポリオキシアルキレ

者の形で投入された水梨に関して 0.0 1 2 季の顧 反応に相当する程度であつた。 81M・微換度の観 栄納果は 9 9.3 季であつた。

#### 夹牌例21

(の元)が10((の元)1010)の...((の元)が101.est(の元)を を有する水果ショキサン100月とを、シス・ (Ptcla(Who)。)の1がリメテルフォルスアは下降 取1.27月の形の白金20 ppmの存在下、トルオール400㎡中で微鏡反応せしめた。佐殿物はペントナイト4月で処理した。その他については、 実施列13の条件を乗守した。81年 散映度は 95.5%であり、秘密は2539 m2\*\*\*(2070) ン部分がエナレンオヤシド78室並パーセントと プロピレンオヤシド22室並パーセントとから成 つている。ヨウ紫銅299のアリルポリエーテル モノオール4339(約258通剰)を、平均的 な化学式

(のNa)a810((ONa)NE10)a.1(ONa)a810)a.81(ONa)a を有するシロキサン 1 5 2 月と、 1 3 年のシス・ (PrOLA(NNA)a) の形の自食 1 5 ppm の存在下で世 後せしめた。 世後及応は下配のように実着された。 報わ、

共席で乾燥し、トルオール不在となったボリエーテルを、かちませ路。温度計、及びガス等を使えた19ットルの4ロフラスコにの用を加したた。 した温柔気能を100でネスし、粒にした。 した。 した。 した。 一テルド一変に加えたし、なっないの形 同し、 ファスコを完全に密請して、大変の表と25回時の、 100でかまませった。 100でかまな、変し、これなのに 100でかまは取れての、米を5回覚した。 6枚なな来は100によりにない。 6枚なな来は100によりにない。 6枚なな来は100によりには813年

### であつた。

#### 表 推 例 2 2

Tリルアルコールへのプロピレンオキシドの付加により得られた、ヨウ素質 8 6 のアリルボリエーテルモノオール 150 5 (約15 8 過剰)と、平均的な化学式

(CH2)0810((CH3)HS10), (CH3)810)5, (CH3(0H3(OH3)S10)3,81(CH3)0

を有する水素ショキサン1179とを、トルオール150 当中で、4.1 Wのシス - (EtCLs(1983) a) の形の白金10 PDBの存在下で世級反応せしめた。その他については、実施例13 K おけると同じように乗守した。813 - 世級変は97.5 s が待られ

#### 夹 施 例 2 3

# 2 級 0½- 薬を有し、そのポリオキシアルキレン部分がエチレンオキシド 3 5 重量パーセントとプロピレンオキシド 6 5 重量パーセントから扱つている、ヨーソ領8.8 のアリルポリエーテルモノ

3589858-46894 (8)

オール 3 4 6 9 (約 2 5 多 通利)と、平均的な化 学式

(OH4)2810[(OH4)H610]4.8[(OH4)2810]28.4[(OH6(CLOH6OH2OH2)-

## 810]10.881(0Hs)5

を有する水素シロキャン7.19とを、トルオール450 4中で、シス・(PtCA(MH2)3.3 の15ピクトルフォルスで19階級(0.9 649の形の自会15 ppm の存在下で最美反応せしめた。氏数物はペントナイト49で処理した。その他については、実施列1.5の条件に相適させた。813円便美度は94.8 4 が得られ、生成物の粘波は1.58 0 8 Pacia (2010) であった。

実施術24

かきませ器、複変計、遊復作知路及びガス等質 を復えた4日フラスコに、ブリルグリシドエーナル(約10 年編列)と、5.7 年のシスト [PtC4] (Was)a]の形の自金10 ppm,と用度した。提業 挙題表で、平均的な化学式

H(OH:):810[(OH:):810]4.:81(OH:):H

を有する水果ショキサン2459を、100℃、 50分間で簡佳した。 化酸物は100℃ので1.5時間かまませた。その後、60℃でペントナイト 5.79を加えてかまませ、1時間後に在酸物をデ 減した。 854-重換度は99系に進し、生成物の 粘度は11.8mRas (20℃)であつた。